

File 351:Derwent WPI 1963-2000/UD,UM &UP=200111

(c) 2001 Derwent Info Ltd

\*File 351: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 351.

72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 351 for details.

S2

1 PN=DE 3611449

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007295608

WPI Acc No: 1987-292615/198742

XRAM Acc No: C87-124257

XRPX Acc No: N87-218988

Base materials for mfg. ceramic - prepd. by pyrogenic oxidn. to give fine-grained pure powders

Patent Assignee: DEGUSSA AG (DEGS )

Inventor: KLEINSCHMI P; LIU A

Number of Countries: 012 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3611449	A	19871015	DE 3611449	A	19860405	198742 B
EP 241647	A	19871021	EP 87101187	A	19870128	198742
AU 8770939	A	19871008				198747
JP 62260721	A	19871113	JP 8779848	A	19870402	198751
AU 9065954	A	19910131				199112

Priority Applications (No Type Date): DE 3611449 A 19860405

Cited Patents: 8.Jnl.Ref; A3...9051; DE 3633030; JP 60131826; NO 154801;

No-SR.Pub; SU 1139701; US 3373119; US 4590090

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3611449 A 8

EP 241647 A G

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Abstract (Basic): DE 3611449 A

The base material contains at least one of the following pyrogenous oxides prepd. pref. by flame-hydrolysis : mixed oxides of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> and of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, single oxides which after formation as above are dispersed in water and then spray-dried : ZrO<sub>2</sub>, optionally doped with Rare Earth salts or oxides while dispersed in water, SiO<sub>2</sub>, arc-discharge formed SiO<sub>2</sub>. The ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> mixed oxide contains pref. 5-95wt.% SiO<sub>2</sub> and is pref. mfd. using a process also claimed.

USE/ADVANTAGE - The methods provide a fine powder with a specific surface area of 45 - more than 150 m<sup>2</sup>/g and of high purity. The mixing ratios are simple to adjust over a wide range. The oxides are mostly

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

already in their high temp. phase and can be mfd. continuously. The spray-drying process preserves the particles and structures. Only micro-granulation is required afterwards.

0/3

Title Terms: BASE; MATERIAL; MANUFACTURE; CERAMIC; PREPARATION; PYROGENIC; OXIDATION; FINE; GRAIN; PURE; POWDER

Derwent Class: L03; Q76

International Patent Class (Additional): C01B-033/18; C01F-007/02;  
C01G-023/04; C01G-025/02; C04B-035/48; C09C-001/00; F26B-003/12;  
H05B-007/00

File Segment: CPI; EngPI

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 36 11 449 A1

⑳ Aktenzeichen: P 36 11 449.9  
㉑ Anmeldetag: 5. 4. 86  
㉒ Offenlegungstag: 15. 10. 87

⑤① Int. Cl. 4:  
**C 04 B 35/48**  
C 04 B 35/49  
C 04 B 35/18  
C 04 B 35/10  
C 04 B 35/14  
C 04 B 35/00  
H 05 B 7/00  
F 26 B 3/12  
C 01 G 25/02  
C 01 B 33/18

DE 36 11 449 A1

*Handwritten signature*

⑦① Anmelder:  
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Liu, Anh Thu, Dr.; Kleinschmit, Peter, Dr., 6450  
Hanau, DE

⑤④ Grundstoff zur Herstellung von keramischen Werkstoffen

Der Grundstoff zur Herstellung von keramischen Werkstoffen enthält mindestens einen Stoff aus der Gruppe:  
pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid, welches in Wasser dispergiert, gegebenenfalls mit Salzen Seltener Erden z. B. Yttrium dotiert, und sprühgetrocknet wurde;  
pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid-Titandioxid-Mischoxid;  
pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Aluminium-Titanoxid-Mischoxid;  
pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid;  
pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert und sprühgetrocknet wurde;  
pyrogen, insbesondere mittels Lichtbogenverfahrens, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert und sprühgetrocknet wurde;  
pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid, welches in wässriger Dispersion mit pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltem Siliciumdioxid vermischt und sprühgetrocknet wurde, enthält.

DE 36 11 449 A1

## Patentansprüche

1. Grundstoff zur Herstellung von keramischen Werkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens einen Stoff aus der Gruppe:

pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid, welches in Wasser dispergiert, gegebenenfalls mit Salzen Seltener Erden z. B. Yttrium dotiert, und sprühgetrocknet wurde;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid-Titandioxid-Mischoxid;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Aluminium-Titanoxid-Mischoxid;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert und sprühgetrocknet wurde;  
 pyrogen, insbesondere mittels dem Lichtbogenverfahren, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert und sprühgetrocknet wurde;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid, welches in wäßriger Dispersion mit pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltem Siliciumdioxid vermischt und sprühgetrocknet wurde, enthält.

2. Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkonoxid-Mischoxid, welches 5 bis 95 Gew.-% Siliciumdioxid als Bestandteil des Mischoxides enthält.

3. Verfahren zur Herstellung des pyrogen hergestellten, insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten Zirkonoxid-Mischoxides, welches 5 bis 95 Gew.-% Siliciumdioxid als Bestandteil des Mischoxides enthält, nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß man wasserfreies Zirkonchlorid verdampft, zusammen mit Inertgas, z. B. Stickstoff in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid in einem derartigen Verhältnis, das das entsprechend zusammengesetzte Zirkonoxid-Mischoxid ergibt, vermischt, das 4-Komponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach das entsprechende feste Zirkonoxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls durch Erhitzen in feuchter Luft an anhaltendem Chlorwasserstoff befreit.

4. Verfahren zur Herstellung des pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten Zirkonoxid-Mischoxides, welches 5 bis 95 Gew.-% Siliciumdioxid als Bestandteile des Mischoxides enthält nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff vermischt und diese Mischung über eine Ringdüse am Brennermund in die Flamme einführt.

5. Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes, gegebenenfalls mit Oxiden Seltener Erden dotiertes Zirkonoxid.

6. Verfahren zur Herstellung des Zirkonoxides gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkonoxid in Wasser dispergiert, gegebenenfalls mit Salzen Seltener Erden z. B. Yttrium dotiert, und sprühtrocknet.

7. Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkon-Titandioxid-Mischoxid.

8. Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Aluminium-Titanoxid-Mischoxid.

9. Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid.

10. Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert und sprühgetrocknet wurde.

11. Pyrogen, insbesondere mittels dem Lichtbogenverfahren, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert und sprühgetrocknet wurde.

12. Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkonoxid, welches in wäßriger Dispersion mit pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltem Siliciumdioxid vermischt und sprühgetrocknet wurde.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Grundstoff zur Herstellung von keramischen Werkstoffen.

Es ist bekannt, Grundstoffe zur Herstellung von keramischen Werkstoffen herzustellen, indem man auf pyrogenem Wege mittels Flammenhydrolyse von Siliciumverbindungen hergestellte Oxide in wäßriger Dispersion im Gemisch mit Zirkonoxidsol sprühtrocknet (GB-PS 20 11 366).

Diese Grundstoffe haben den Nachteil, daß sie zunächst als Gele erhalten werden, und darüber hinaus noch wichtige Mengen an anionischen Verunreinigungen (meist Nitrationen) erhalten. Erst durch Erhitzen bei hohen Temperaturen werden diese Vorprodukte zu den entsprechenden Oxiden umgewandelt; dabei entweichen Stickoxide, die die Umwelt belasten.

Diese Nachteile werden umgangen, wenn man die Mischoxide direkt in der Flamme herstellt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Grundstoff zur Herstellung von keramischen Werkstoffen, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er mindestens einen Stoff aus der Gruppe:

pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid, welches in Wasser dispergiert, gegebenenfalls mit Salzen Seltener Erden z. B. Yttrium dotiert, und sprühgetrocknet wurde;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid-Titandioxid-Mischoxid;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Aluminium-Titanoxid-Mischoxid;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid;  
 pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert und sprühgetrocknet wurde;  
 pyrogen, insbesondere mittels dem Lichtbogenverfahren, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert und sprühgetrocknet wurde;

pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid, welches in wäßriger Dispersion mit pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltem Siliciumdioxid vermischt und sprühgetrocknet wurde.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkonoxid-Mischoxid, welches 5 bis 95 Gew.-% Siliciumdioxid als Bestandteil des Mischoxides enthält.

Das Verfahren zur Herstellung des pyrogen hergestellten insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten Zirkonoxid-Mischoxides, welches 5 bis 95 Gew.-% Siliciumdioxid als Bestandteil des Mischoxides enthält, ist dadurch gekennzeichnet, daß man wasserfreies Zirkonchlorid verdampft, zusammen mit Inertgas, z. B. Stickstoff in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid in einem derartigen Verhältnis, das das entsprechende zusammengesetzte Zirkonoxid-Mischoxid ergibt, vermischt, das 4-Komponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach das entsprechende feste Zirkonoxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls durch Erhitzen in feuchter Luft von anhaltendem Chlorwasserstoff befreit.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung des pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten Zirkonoxid-Mischoxides, welches 5 bis 95 Gew.-% Siliciumdioxid als Bestandteil des Mischoxides enthält ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff vermischt und diese Mischung über eine Ringdüse am Brennermund in die Flamme einführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes, gegebenenfalls mit Oxiden Seltener Erden dotiertes, Zirkonoxid.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das Zirkonoxid eine Oberfläche von  $45 \pm 10$  bis  $100 \pm 10$  m<sup>2</sup>/g aufweisen. Die Stampfdichte kann 750 bis 1500 g/l betragen.

Das Molverhältnis von Oxid der Seltenen Erden zum Zirkonoxid kann 0,5 bis 8% betragen.

Als Seltene Erden können in dem Zirkonoxid enthalten sein La, T, Ce.

Das Verfahren zur Herstellung des pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten, gegebenenfalls mit Oxiden Seltener Erden dotierten Zirkonoxides ist dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkonoxid in Wasser dispergiert, gegebenenfalls mit Salzen Seltener Erden z. B. Yttrium dotiert und sprühtrocknet.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann der wäßrigen Dispersion als Bindemittel ein Stoff aus der Gruppe der Polyvinylalkohole und Polyvinylglykole, bzw. eine Kombination aus beiden zugesetzt werden. Die Konzentration der wäßrigen Dispersion kann 10 bis 50 Gew.-% betragen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkon-Titandioxid-Mischoxid.

Das Zirkon-Titan-Mischoxid kann auf die gleiche Weise hergestellt werden wie das Zirkonoxid-Siliciumdioxid, indem man Siliciumtetrachlorid durch Titan-tetrachlorid ersetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Aluminium-Titanoxid-Mischoxid.

Das Aluminiumoxid-Titan-Mischoxid kann auf die gleiche Weise hergestellt werden wie das Zirkon-Titan-Mischoxid, indem man Zirkontetrachlorid durch wasserfreies Aluminiumchlorid ersetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid eine Oberfläche von  $45 \pm 5$  m<sup>2</sup>/g bis  $350 \pm 10$  m<sup>2</sup>/g aufweisen. Die Stampfdichte kann 250 bis 1500 g/l betragen.

Das Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid kann auf die folgende Weise hergestellt werden, indem man pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid in Wasser dispergiert, gegebenenfalls mit Ammoniak versetzt und sprühtrocknet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert gegebenenfalls mit Ammoniak versetzt und sprühgetrocknet wurde.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das Siliciumdioxid die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

Spezifische Oberfläche von  $45 \pm 5$  m<sup>2</sup>/g bis  $370 \pm 10$  m<sup>2</sup>/g und  
Stampfdichte von 200 bis 420 g/l.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere mittels dem Lichtbogenverfahren, hergestelltes Siliciumdioxid, welches in Wasser dispergiert, gegebenenfalls mit Ammoniak versetzt und sprühtrocknet wurde.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das Siliciumdioxid die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

Spezifische Oberfläche von  $150 \pm 30$  m<sup>2</sup>/g und  
Stampfdichte von  $500 \pm 50$  g/l.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkonoxid, welches in wäßriger Dispersion mit pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestelltem Siliciumdioxid vermischt, gegebenenfalls mit Ammoniak versetzt und sprühgetrocknet wurde.

In einer besonderen Ausführungsform kann das Mischoxid die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

Spezifische Oberfläche von  $45 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  und  
Stampfdichte von 200 bis 1500 g/l.

Die erfindungsgemäßen Stoffe können vorteilhaft zur Herstellung von keramischen Werkstoffen eingesetzt werden. Von besonderem Vorteil ist:

1. Die Produkte sind sehr feinteilig und daher sehr sinterfähig.
2. Die Produkte sind hochrein (Cl kann bei der Entsäuerung quantitativ entfernt werden).
3. Die Mischoxide sind in beliebigen Mengenverhältnissen herstellbar; dabei wird eine höchst-homogene Verteilung der Oxide ineinander erreicht.
4. Die Oxide entstehen meist in ihren Hochtemperaturphasen, die bei den naßgefällten Oxiden erst durch Kalzinierung bei hohen Temperaturen erhalten werden.
5. Verfahren ist kontinuierlich, daher wirtschaftlich.
6. Durch die Sprühtrocknung bleiben den definierten Primärteilchen und die Kristallstruktur der pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch, hergestellten Oxide oder Mischoxide unverändert. Die Produkte werden nur microgranuliert; dadurch entstehen dichte, sinterfähige Gebilde, ohne daß ein Teilchenwachstum vorangegangen ist.

#### Beispiel 1

Es wird auf dem Wege der Flammenhydrolyse unter Verwendung von Zirkontetrachlorid als Ausgangsmaterial Zirkonoxid  $\text{ZrO}_2$  hergestellt.

Die Reaktionsbedingungen sind wie folgt:

25	Reaktionsluft	1,0 Nm <sup>3</sup> /h
	H <sub>2</sub>	0,4 Nm <sup>3</sup> /h
	Traggas N <sub>2</sub>	1,0 Nm <sup>3</sup> /h
	ZrCl <sub>4</sub> -Verdampfer	350°C
	Ausgangsmaterial	400 g ZrCl <sub>4</sub> /h
30	Oberfläche	104 m <sup>2</sup> /g
	Schüttgewicht	53 g/l
	Analysen	Cl <sup>-</sup> = 2,66%, SiO <sub>2</sub> = 160 ppm

Die Kristallstrukturanalyse zeigt tetragonales  $\text{ZrO}_2$  (ASTM-Nr. 17 923) als die Hauptphase im Produkt und geringe Beimengung von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  (ASTM-Nr. 13 307). Die Transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen zeigen agglomerierte kugelige Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 8–10 nm.

#### Beispiel 2

In 500 ml Wasservorlage werden 4 g Polyäthylenglykol (PEG 20 000, Firma Merck) und 1 g Polyvinylalkohol (Mowoil 3–83, Firma Hoechst) gelöst und 100 g Zirkonoxid von Beispiel 1 eingebracht. Anschließend wird die Suspension mit 165,7 ml einer Yttriumacetatlösung der Konzentration von 38,7 g T/l versetzt. Der Feststoffgehalt wurde durch Wasserzugabe auf 10% eingestellt, die Dispersion homogenisiert und sprühtrocknet. Das Produkt hat ein Schüttgewicht von 1005 g/l bzw. eine Stampfdichte von 1180 g/l und eine spezifische Oberfläche von 50 m<sup>2</sup>/g. Die Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung zeigt die unveränderte tetragonale Kristallstruktur von Zirkonoxid. Eine REM-Aufnahme ist beigelegt (Bild 2) und zeigt die dichte Packung der Primärteilchen in den Mikrogranulaten.

50	Ausgangs- material	Zusätze	Oberfl.	Schütt- dichte	Stampf- dichte	pH 4% Sus.	GV
55	ZrO <sub>2</sub> A5 unebh. ST 16	3 mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zu 100 ml ZrO <sub>2</sub> aus Y-Acetat	56 m <sup>2</sup> /g	1015 g/l	—		10%ige Disp.

#### Beispiel 3

Es wird ein Aluminium-Titan-Mischoxid mittels gemeinsamer Flammenhydrolyse von AlCl<sub>3</sub> und TiCl<sub>4</sub> hergestellt.

Die Reaktionsbedingungen sind wie folgt:

65	Reaktionsluft	0,5 Nm <sup>3</sup> /h
	H <sub>2</sub>	0,2 Nm <sup>3</sup> /h
	Traggas AlCl <sub>3</sub>	0,8 Nm <sup>3</sup> /h
	Traggas TiCl <sub>4</sub>	30 l/h
	AlCl <sub>3</sub> -Verdampfer	235°C



TiCl<sub>4</sub>-Vorlage 137°C  
 Ausgangsmaterial 286 g/h = AlCl<sub>3</sub>  
 117 ml/h = TiCl<sub>4</sub>  
 Analysen

## Beispiel 4

5

Es wird das Zirkonoxid-Titanoxid-Mischoxid mittels gemeinsamer Flammenhydrolyse Zirkonchlorid und Titanchlorid hergestellt.

Die Reaktionsbedingungen sind wie folgt:

10

Reaktionsluft 0,5 Nm<sup>3</sup>/h  
 H<sub>2</sub> 0,2 Nm<sup>3</sup>/h  
 Traggas-ZrCl<sub>4</sub> 0,5 Nm<sup>3</sup>/h  
 Traggas TiCl<sub>4</sub> 30 l/h  
 ZrCl<sub>4</sub>-Verdampfer 350°C  
 TiCl<sub>4</sub>-Vorlage 139°C  
 Ausgangsmaterial 214 g/h  
 167 ml/h  
 Analysen Schüttgewicht 54 g/l; Oberfläche 66 m<sup>2</sup>/g

15

20

## Beispiel 5

ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

25

Reaktionsbedingungen, wenn nicht spezifiziert, dann analog Beispiel 4:

Reaktionsluft 1,0 Nm<sup>3</sup>/h  
 H<sub>2</sub> 0,4 Nm<sup>3</sup>/h  
 Ausgangsmaterial 789 g/h ZrCl<sub>4</sub>  
 279 ml/h TiCl<sub>4</sub>  
 Analysen Oberfläche 62 m<sup>2</sup>/g

30

## Beispiel 6

ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

35

Reaktionsbedingungen:

Reaktionsluft 0,75 Nm<sup>3</sup>/h  
 H<sub>2</sub> 0,30 Nm<sup>3</sup>/h  
 Traggas ZrCl<sub>4</sub> 0,50 Nm<sup>3</sup>/h  
 Traggas TiCl<sub>4</sub> 30 l/h  
 ZrCl<sub>4</sub>-Verdampfer 345°C  
 TiCl<sub>4</sub>-Vorlage 139°C  
 Ausgangsmaterial 88 g/h ZrCl<sub>4</sub>  
 521 l/h TiCl<sub>4</sub>  
 Analysen Schüttgewicht 71 g/l; Oberfläche 50 m<sup>2</sup>/g

40

45

## Beispiel 7

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

50

Reaktionsbedingungen:

Reaktionsluft 1,0 Nm<sup>3</sup>/h  
 H<sub>2</sub> 0,4 Nm<sup>3</sup>/h  
 Traggas-ZrCl<sub>4</sub> 0,8 Nm<sup>3</sup>/h  
 Traggas-SiCl<sub>4</sub> 30 l/h  
 ZrCl<sub>4</sub>-Verdampfer 400°C  
 SiCl<sub>4</sub>-Vorlage 58°C  
 Ausgangsmaterial 330 g/h ZrCl<sub>4</sub>  
 23 ml/h SiCl<sub>4</sub>  
 Analyse Schüttgewicht 60 g/l; Oberfläche 109 m<sup>2</sup>/g

55

60

65

## Beispiel 8

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

## 5 Reaktionsbedingungen:

Reaktionsluft	0,6 Nm <sup>3</sup> /h
H <sub>2</sub>	0,25 Nm <sup>3</sup> /h
Traggas-SiCl <sub>4</sub>	30 l/h
10 Traggas-ZrCl <sub>4</sub>	0,4 Nm <sup>3</sup> /h
ZrCl <sub>4</sub> -Verdampfer	400°C
Ausgangsmaterial	70 g/h ZrCl <sub>4</sub> 340 ml/h SiCl <sub>4</sub>
Analyse	Oberfläche 333 m <sup>2</sup> /g, Cl = 0,24%; Schüttgewicht = 24 g/l;

15

## Beispiel 9

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

## 20 Reaktionsbedingungen: siehe Beispiel 11

ZrCl <sub>4</sub> -Verdampfer	400°C
SiCl <sub>4</sub> -Vorlage	54°C
Ausgangsmaterial	350 g/h ZrCl <sub>4</sub> 20 ml/h SiCl <sub>4</sub>
25 Analyse	Schüttgewicht = 50 g/l, Cl <sup>-</sup> = 0,62%; Oberfläche = 80 m <sup>2</sup> /g

## Beispiel 10

30

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

## Reaktionsbedingungen: siehe Beispiel 11

35 ZrCl <sub>4</sub> -Verdampfer	400°C
SiCl <sub>4</sub> -Vorlage	60°C
Ausgangsmaterial	120 g/h ZrCl <sub>4</sub> 550 l/h SiCl <sub>4</sub>
Analyse	Oberfläche = 253 m <sup>2</sup> /g

40

## Beispiel 11

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

## Reaktionsbedingungen:

45

Reaktionsluft	0,6 Nm <sup>3</sup> /h
H <sub>2</sub>	0,25 Nm <sup>3</sup> /h
Traggas-ZrCl <sub>4</sub>	0,4 Nm <sup>3</sup> /h
Traggas-SiCl <sub>4</sub>	30 l/h
50 ZrCl <sub>4</sub> -Verdampfer	400°C
SiCl <sub>4</sub> -Vorlage	59°C
Ausgangsmaterial	70 g ZrCl <sub>4</sub> 275 ml/h SiCl <sub>4</sub>
Analyse	Schüttgewicht 30 g/l; Cl: 0,33%; Oberfläche 264 m <sup>2</sup> /g

55

## Beispiel 12

60

100 g einer kommerziellen, flammenhydrolytisch hergestellten Kieselsäure (Aerosil® 200) oder einer ebenfalls kommerziellen, im Lichtbogen hergestellten Kieselsäure (TK 900®) wurden in Wasser in der in Tabelle 1 angegebenen Konzentration eingerührt, die Dispersion gegebenenfalls mit Ammoniak auf pH eingestellt und sprühetrocknet. Die Kenndaten der Produkte vor und nach der Behandlung sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

65

Tabelle 1

## Vergleichsdaten der pyrogenen Siliciumdioxide

Oxid	Feststoffgehalt (G%)	pH	Spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Stampfdichte (g/l)	
A 200	Ausgangsmaterial	—	201	60	5
(flammenhydrolytisch	10	3,6	187	180	10
hergestellte Kieselsäure	10	8	196	210*)	
	20	3,4	183	400	
TK 900	Ausgangsmaterial	—	150	100	
(lichtbogen Kieselsäure)	10	3,8	152	470	15
	10	8,0	136	540	
	20	3,5	154	550	

\*) REM-Aufnahme des Produktes ist beigelegt (Bild 3).

## Beispiel 13

100 g des Zirkonoxids aus dem Beispiel 1 wurde in 850 ml suspendiert und equimolare Menge (48,8 g) eines kommerziellen flammenhydrolytisch hergestellten Siliciumdioxids (Aerosil® 200) in Portionen der Suspension zugegeben. Die Mischung wurde mit dem Thurax-Mischer homogenisiert und versprüht. Das Produkt hat eine spezifische Oberfläche von 125 m<sup>2</sup>/g und die Stampfdichte von 475 g/l.

## Beispiel 14

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Mischoxid wurde zunächst flammenhydrolytisch unter den folgenden Reaktionsbedingungen hergestellt:

Reaktionsluft	0,6 Nm <sup>3</sup> /h	
H <sub>2</sub>	0,25 Nm <sup>3</sup> /h	
Traggas-ZrCl <sub>4</sub>	0,4 Nm <sup>3</sup> /h	35
Traggas-SiCl <sub>4</sub>	30 NI/h	
ZrCl <sub>4</sub> -Verdampfer	400° C	
SiCl <sub>4</sub> -Vorlage	58° C	
Durchsatz	190 g/h ZrCl <sub>4</sub>	
	70 ml/h SiCl <sub>4</sub>	40
Analyse	Schüttgewicht = 39 g/l; Oberfläche 130 m <sup>2</sup> /g, Cl <sup>-</sup> = 0,17%	

100 g des so erhaltenen Mischoxids wurden in 900 ml Wasser eingerührt und sprühgetrocknet. Das sprühgetrocknete Produkt hat eine spezifische Oberfläche von 142 m<sup>2</sup>/g und ein Schüttgewicht von 370 g/l bzw. eine Stampfdichte von 440 g/l.

Bild 1

TEN von

pyrogen hergestelltem

$ZrO_2$

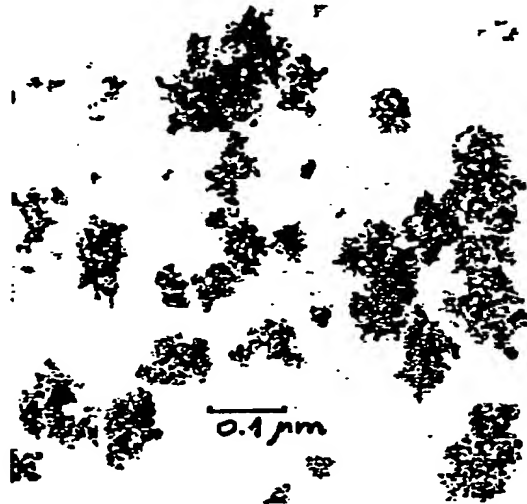


Bild 2

REN von

sprühtrocknetem

$\gamma$ -dotiertem  $ZrO_2$

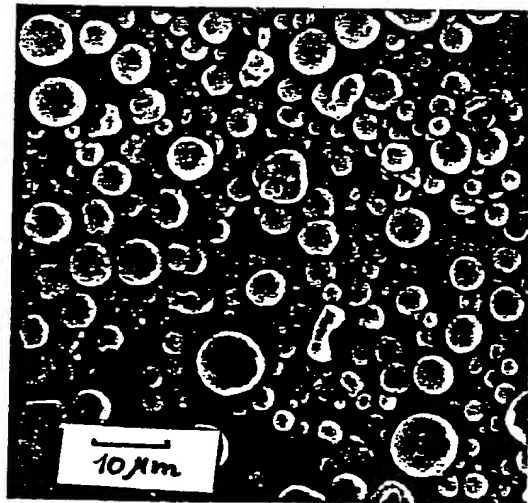


Bild 3

REN von

sprühtrocknetem

Aerosil<sup>®</sup> 200

(pyrogen hergestelltem

$SiO_2$ )

